

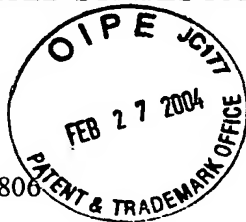
PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the Application of

Takao SAITO et al.

Application No.: 10/766,806



Filed: January 30, 2004

Docket No.: 115556

For: A METHOD AND SYSTEM FOR FORMING THIN FILMS

CLAIM FOR PRIORITY

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in the following foreign country is hereby requested for the above-identified patent application and the priority provided in 35 U.S.C. §119 is hereby claimed:

Japanese Patent Application No. 2003-038767 filed on February 17, 2003

In support of this claim, a certified copy of said original foreign application:

☒ is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the requirements of 35 U.S.C. §119 have been fulfilled and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of this document.

Respectfully submitted,

James A. Oliff
Registration No. 27,075

Thomas J. Pardini
Registration No. 30,411

JAO:TJP/mlo

Date: February 27, 2004

OLIFF & BERRIDGE, PLC
P.O. Box 19928
Alexandria, Virginia 22320
Telephone: (703) 836-6400

<p>DEPOSIT ACCOUNT USE AUTHORIZATION Please grant any extension necessary for entry; Charge any fee due to our Deposit Account No. 15-0461</p>

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 2 月 1 7 日
Date of Application:

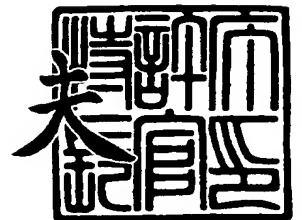
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 3 8 7 6 7
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 0 3 8 7 6 7]

出 願 人 日 本 碍 子 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 2 月 1 9 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 1 0 5 8 7 7

【書類名】 特許願

【整理番号】 03P00040

【提出日】 平成15年 2月17日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C23C 16/455
C01B 31/02
C03C 16/27

【発明の名称】 薄膜作製方法および装置

【請求項の数】 8

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内

【氏名】 齊藤 隆雄

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内

【氏名】 中村 幸則

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 日本碍子株式会社内

【氏名】 近藤 好正

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横須賀市根岸町 2 丁目 1 3 8 番地

【氏名】 大竹 尚登

【特許出願人】

【識別番号】 000004064

【氏名又は名称】 日本碍子株式会社

【代理人】

【識別番号】 100097490

【弁理士】

【氏名又は名称】 細田 益稔

【選任した代理人】

【識別番号】 100097504

【弁理士】

【氏名又は名称】 青木 純雄

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 082578

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0103626

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 薄膜作製方法および装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基材の空隙に面する内壁面上にプラズマ CVD により薄膜を作製する方法であって、

前記基材をプラズマ CVD 用チャンバー内に収容し、プラズマ反応ガスを前記空隙内に流入させ、前記基材に対して直流バイアス電圧を実質的に印加することなくパルス電圧を加えることによって前記内壁面上に前記薄膜を形成することを特徴とする、薄膜作製方法。

【請求項 2】 前記基材の長手方向に圧力差を生じさせることを特徴とする、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】 前記基材に前記空隙の開口が一箇所設けられていることを特徴とする、請求項 1 または 2 記載の方法。

【請求項 4】 前記薄膜がダイヤモンド又はダイヤモンド状炭素からなることを特徴とする、請求項 1～3 のいずれか一つの請求項に記載の方法。

【請求項 5】 基材の空隙に面する内壁面上にプラズマ CVD により薄膜を作製する装置であって、

前記基材を収容するプラズマ CVD 用チャンバー、反応ガスの前記チャンバーへの供給孔、およびパルス電圧印加手段を備えており、前記反応ガスを前記空隙内に流入させ、前記基材に対して直流バイアス電圧を実質的に印加することなく前記パルス電圧印加手段からパルス電圧を加えることによって前記内壁面上に薄膜を形成することを特徴とする、薄膜作製装置。

【請求項 6】 前記基材の長手方向に圧力差を生じさせる圧力差生成手段を備えていることを特徴とする、請求項 5 記載の装置。

【請求項 7】 前記基材に前記空隙の開口が一箇所設けられていることを特徴とする、請求項 5 または 6 記載の装置。

【請求項 8】 前記薄膜がダイヤモンド又はダイヤモンド状炭素からなることを特徴とする、請求項 5～7 のいずれか一つの請求項に記載の装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、プラズマCVDによって基材の空隙内壁面に薄膜を成膜する方法及び装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 基材上に硬質膜、例えばダイヤモンド膜やダイヤモンド状炭素膜を形成し、基材に耐摩耗性を付与することが行われている。近年は、数々の製品への応用が考えられる管状部材の内壁面に対して硬質膜を形成する試みがなされている。

【0003】 硬質膜の形成は、例えば、メタンガスなどの原料ガスを水素ガスなどのキャリアガスとともにプラズマ反応炉内に導入し、マイクロ波、高周波などによって原料ガスを励起してプラズマ反応ガスを生成し、基材上において化学的な反応を行わせる、いわゆるプラズマCVD法を用いて実施される。しかしながら、プラズマCVD法は、板状部材やその他簡易な形状の部材に対しては所定の硬質膜を均一に形成することができるが、管状部材の内壁面など複雑な形状の部材に対しては、各構成部分に対する前記プラズマ反応ガスの回り込みが不十分となるため、均一な硬質膜を形成することができないでいた。

【0004】 特許文献1においては、管状部材の内部に黒鉛材からなる電極を配置し、管状部材の内部で原料ガスからプラズマ反応ガスを直接的に形成することが試みられている。この方法によれば、管状部材の内壁面上に多量の前記プラズマ反応ガスを供給することができるため、管状部材内壁面上においても、比較的厚い硬質膜を簡易かつ均一に形成することができる。

【特許文献1】

特開昭62-136569号公報

【0005】 しかし、特許文献1記載の方法においては、管状部材の内径よりも小さな黒鉛電極を準備する必要があり、管状部材の内径が極めて小さくなると黒鉛電極の作製が極めて困難になる。また、複数の管状部材を準備し、これらの内壁面上に対して同時に硬質膜を形成しようとする、管状部材の数に応じた黒鉛電極を準備する必要が生じる。この結果、プラズマCVD装置全体の構成が複雑になるとともに、硬質膜の作製工程が極めて複雑になる。

【0006】特許文献2においては、管状部材の上流と下流との間に圧力差を生じさせることによって、管状部材の空隙内にプラズマ反応ガスを流入させる。そして管状部材へとDCバイアス電圧およびパルス電圧を印加することによって、管状部材の内壁面上に薄膜を形成することに成功している。

【特許文献2】

特開2002-339072号公報

【0007】

【発明が解決しようとする課題】特許文献2記載の技術は、高品質の薄膜を、空隙内に電極を挿入することなく形成できる点で優れた技術である。しかし、本発明者が更に検討を進めたところ、空隙の内径が非常に小さい場合には、管状部材の空隙内をプラズマ反応ガスが通過しにくいので、空隙内への反応ガスの供給量が少なくなり、薄膜の成膜が困難になったり、膜質が低下するおそれがあった。また、管状部材の端部を封止した場合には、管状部材の空隙内を反応ガスが通過できないので、空隙内へのプラズマ反応ガスの供給量が少なくなり、薄膜の成膜が困難になったり、膜質が低下するおそれがあった。

【0008】本発明の課題は、基材の空隙に面する内壁面上にプラズマCVDにより薄膜を作製するのに際して、薄膜を安定して成膜可能とすることである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、基材の空隙に面する内壁面上にプラズマCVDにより薄膜を作製する方法であって、基材をプラズマCVD用チャンバー内に収容し、プラズマ反応ガスを空隙内に流入させ、基材に対して直流バイアス電圧を実質的に印加することなくパルス電圧を加えることによって内壁面上に薄膜を形成することを特徴とする。

【0010】また、本発明は、基材の空隙に面する内壁面上にプラズマCVDにより薄膜を作製する装置であって、基材を収容するプラズマCVD用チャンバー、プラズマ反応ガスのチャンバーへの供給孔、およびパルス電圧印加手段を備えており、プラズマ反応ガスを空隙内に流入させ、基材に対して直流バイアス電圧を実質的に印加することなくパルス電圧印加手段からパルス電圧を加えることによって内壁面上に薄膜を形成することを特徴とする。

【0 0 1 1】本発明者は、基材に対して直流バイアス電圧を実質的に印加することなくパルス電圧印加手段からパルス電圧を加えることによって、空隙の径が狭い場合や、空隙が封止されているような場合にも、薄膜を安定して成膜可能であることを発見した。

【0 0 1 2】これまで、基材に対してパルス電圧を印加して反応ガスをプラズマ化し、C V D膜を成膜する場合には、直流バイアス電圧を印加することが常識的であった。これに対して、基材に対して直流バイアス電圧を実質的に印加することなくパルス電圧印加手段からパルス電圧を加えることによって、空隙の径が狭い場合や、空隙が封止されているような場合にも、薄膜を安定して成膜可能であることは、当業者にとって意外な発見である。

【0 0 1 3】

【発明の実施の形態】本発明においては、基材の空隙に面する内壁面上にプラズマC V Dにより薄膜を作製する。ここで、空隙の形態や寸法は特に限定されない。また、基材は、管状部材ないし筒状部材であることが好ましい。管状部材や筒状部材は、一つの細長い空隙を有する。しかし、基材は管状部材や筒状部材には限定されない。例えば一体の基材に複数の空隙が設けられていても良い。

【0 0 1 4】空隙の直径（基材の内径）は特に限定されない。空隙の直径が大きい場合には、空隙に面する内壁面への薄膜形成は一層容易になるので、空隙直径の上限は特にない。一方、空隙直径が1 0 mm以下になると、空隙に面する内壁面への薄膜形成は一般に困難になるので、本発明はこうした場合に特に有用である。この観点からは、空隙直径が3 mm以下の場合には一層有用となる。また空隙直径の下限は特にないが、例えば0 . 0 0 1 mm以上、特には0 . 0 1 mm以上の直径を有する空隙の内壁面に薄膜を形成するのに適している。

【0 0 1 5】パルス電圧によって印加される基材内の電場の大きさは、特に限定されない。この電場の大きさは、2 0 ~ 3 0 0 k V / mであることが好ましく、2 0 ~ 2 0 0 k V / mであることが更に好ましい。

【0 0 1 6】パルス電圧のパルス幅は限定されないが、特に好ましくは1 μ s ~ 50 μ sである。

【0 0 1 7】パルス電圧のパルス周期は特に限定されないが、好ましくは100Hz

～10000Hzである。

【0018】本発明においては、基材に対して直流バイアス電圧を実質的に印加することなくパルス電圧を印加する。これは、直流バイアス電圧を印加可能な電源から基材へと直流バイアス電圧を印加する操作を行わないことを意味している。陽極と陰極との間で、他の原因から直流電位差が生ずる場合もあり得るが、この場合は、直流バイアス電圧を印加していないので、本発明の範囲内である。

【0019】好適な実施形態においては、基材の長手方向に圧力差を設け、これによって基材の空隙内にプラズマ反応ガスが流入し易いようにする。圧力差を生じさせる方法は特に限定されない。一実施形態においては、磁場生成手段を設け、基材の長手または、及び横手方向において磁場を生じさせ、プラズマ反応ガスを磁場によって捕捉しながら基材内に流入させる。

【0020】他の実施形態においては、ガス排気機構を用いて、基材の長手方向に圧力差を設け、これによって基材の空隙内にプラズマ反応ガスが流入し易いようにする。

【0021】図1は、本発明の薄膜作製装置の一例を示すブロック図である。図1に示す薄膜作製装置は、成膜用チャンバー1と、チャンバー1に接続して設けられた圧力差生成手段としての圧力調整槽2-1及びポンプ2-2と、磁場生成手段としてのコイル3と、電場生成手段としての陽極4-1及び陰極4-2とを具えている。陽極4-1は接地され、陰極4-2には高圧パルス電源6が接続されている。DC電源は設けられていない。

【0022】また、チャンバー1には、原料ガスを導入するためのガス供給孔7及びチャンバー1内を所定の真空度に保持するためのポンプ8が設けられている。さらに、圧力計9及び窓10が設けられ、チャンバー1内の真空度及びプラズマ反応ガスの状態を常時モニターできるようになっている。基材20は陰極4-2の上方に固定され、設置されている。

【0023】最初に、チャンバー1内をポンプ8によって所定の真空度まで排気した後、ガス供給孔7より原料ガスをチャンバー1内に供給する。そして、ポンプ8による排気と相伴って、チャンバー1内を所定の真空度に保持する。なお、真空度は、チャンバー1に設けられた圧力計9によってモニターする。

【0024】次いで、高圧パルス電源6よりパルス電圧を印加することによって、原料ガスを励起し、プラズマ反応ガスを生成する。

【0025】次いで、ポンプ2-2より圧力調整層2-1を介して、基材20が設置された陰極4-2の周囲を排気し、基材20の長手方向Xの前後において圧力差を生じさせる。基材20の長手方向Xの後方部Bにおける圧力は、長手方向Xの前方部Aにおける圧力の10分の1以下、さらには100分の1以下となるように設定することが好ましい。これによって、プラズマ反応ガスを効率的に基材20の空隙内に導入することができる。

【0026】好適な実施形態においては、チャンバー1内の圧力が約 10^{-2} Torr前後であり、基材20の長手方向Xの前方部Aの圧力も約 10^{-2} Torr前後となるので、管状部材の長手方向Xの後方部Bの圧力は、約 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ Torrになるように圧力調整槽2-1及びポンプ2-2によって制御する。

【0027】次いで、コイル3に対して電流を流すことにより、基材20の長手方向Xに向かって磁場を生成させる。この磁場は、基材20の長手方向Xと垂直なY方向において、基材20の内径より小さくなるように収束させることが好ましい。これによって、プラズマ反応ガスの基材20内への流入割合を増大させることができ、基材20の空隙内壁面上への薄膜形成を促進できる。

【0028】図2(a)～(c)は、管状の基材20、20A、20Bおよび各薄膜22を模式的に示す断面図である。

【0029】図2(a)の基材20の内径(空隙23の直径) d は比較的に大きいので、プラズマ反応ガスは、矢印D、Eのように空隙23内を通過し易い。23aは空隙の開口である。図2(b)の基材20Aの空隙23Aは、内径 d が相対的に小さくなっている。このため、矢印Dのようにガスが流入しても、矢印Eのように排出されるまでの圧力損失が大きく、このために従来方法では効率的な成膜は難しくなる場合もある。図2(c)の基材20Bの下流側には封止部20cが設けられているので、空隙23B内にはガスが流入しにくい。本発明は、このような場合でも成膜が可能である。

【0030】また、基材の内壁面上に形成する薄膜の種類は特に限定されず、以

下を例示できる。例えば、ダイヤモンド、ダイヤモンド状炭素、TiN、TiCN、WC、W₂C、W₃C、SiO₂、SiN_x、a-Si:H、BCN、BN、CNなどの膜があげられる。

好適な実施形態においては、薄膜をダイヤモンド又はダイヤモンド状炭素から構成する。このような基材は、例えば摺動部材として使用できる。

【0031】

【実施例】図1を参照しつつ説明した前記方法に従って、図2(c)に示す基材20Bの内壁面20bにダイヤモンド状炭素膜22を形成した。ただし、具体的には、基材20Bの外形を5mmとし、内径を0.9mmとし、長さを20mmとした。

【0032】基材20Bを陰極4-2の上に固定して設置した後、チャンバー1内をポンプ8によって $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-5}$ Torrの真空度まで排気した。そして、ガス供給孔7よりC₂H₂ガスを20cm³/minの流量で導入し、ポンプ8で排気しながらチャンバー1内の圧力を 3.75×10^{-2} Torrに設定した。次いで、高圧パルス電源6より陽極4-1及び陰極4-2間に8.0kVのパルス電圧を印加し、CH₄ガスプラズマを生成させた。陽極4-1と陰極4-2との距離は10cmであり、陽極4-1と陰極4-2の間には80kV/mの電場が生成された。パルス電圧のパルス幅は20μsecであり、パルス周期は5000Hzであった。

【0033】次いで、圧力調整槽2-1及びポンプ2-2を用いて基材20の長手方向Xの後方部の圧力が 4.5×10^{-4} Torrとなるようにした。さらに、コイル3に電流を流し、前記基材の長手方向Xにおいて、0.01Tの磁場を発生させた。この状態を15分間保持し、CH₄ガスプラズマを基材の空隙23Bに導入し、内壁面20b上にダイヤモンド状炭素膜を生成した。

【0034】図3は、前記基材の内壁面上に生成したダイヤモンド状炭素膜のラマン分光法によって測定したラマンスペクトルを示すグラフである。図3から明らかなように、約1360cm⁻¹近傍及び1580cm⁻¹近傍にダイヤモンド状炭素に起因した散乱ピークが観察され、ダイヤモンド状炭素膜が形成されていることが分かる。

【0035】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、基材の空隙に面する内壁面上にプラズマCVDにより薄膜を作製するのに際して、薄膜を安定して成膜可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施形態に係る薄膜形成装置を模式的に示すブロック図である。

【図2】(a)、(b)、(c)は、それぞれ、管状の基材20、20A、20Bの各空隙23、23A、23Bに面する内壁面上に薄膜22を形成している状態を示す断面図である。

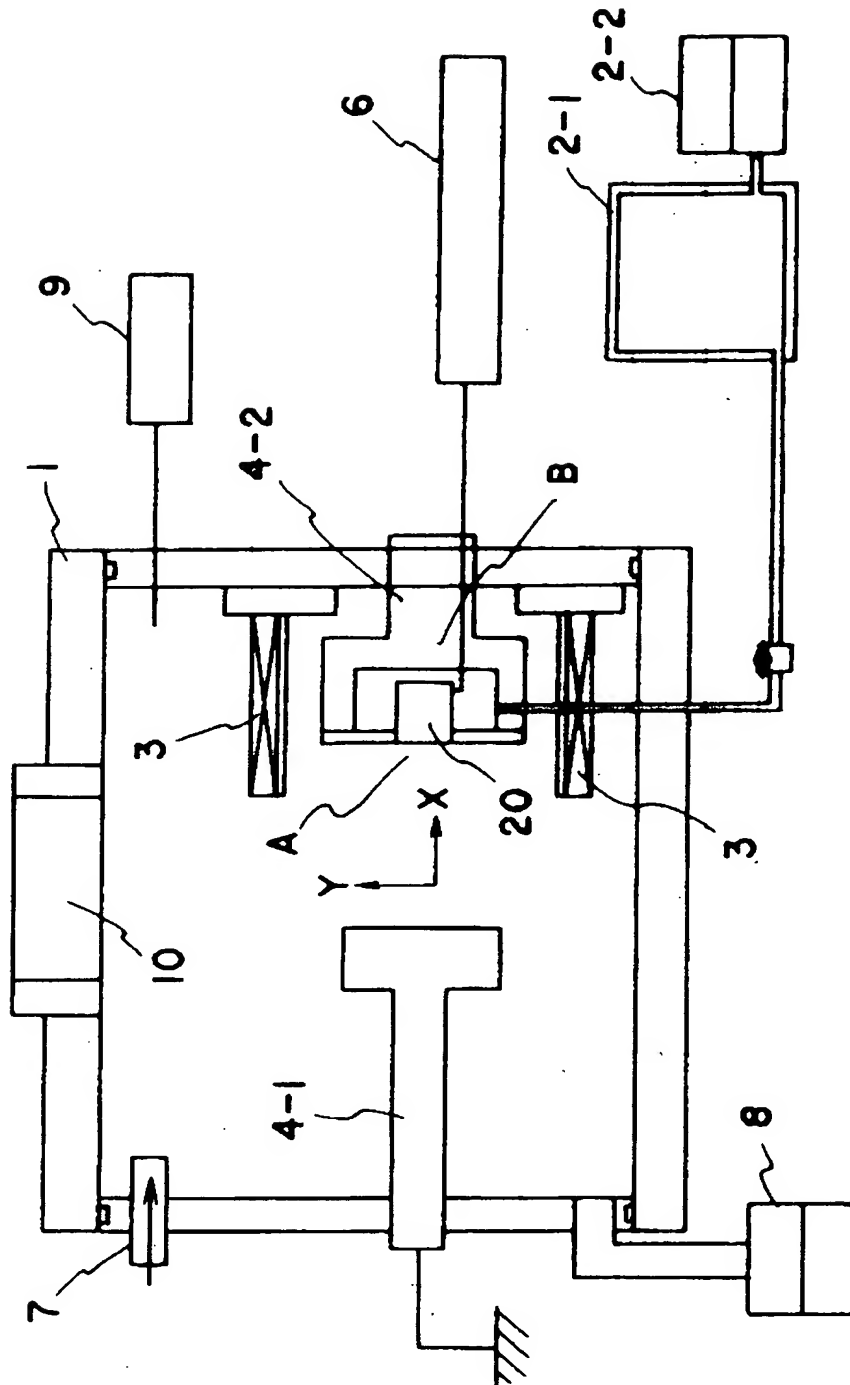
【図3】基材の内壁面上に生成したダイヤモンド状炭素膜のラマン分光法によって測定したラマンスペクトルを示すグラフである。

【符号の説明】 1 チャンバー 3 コイル 6 パルス電源
7 反応ガスの供給孔 20、20A、20B 基材 20a
基材の外壁面 20b 基材の内壁面 22 薄膜 23
、23A、23B 空隙 d 空隙の直径（基材の内径）

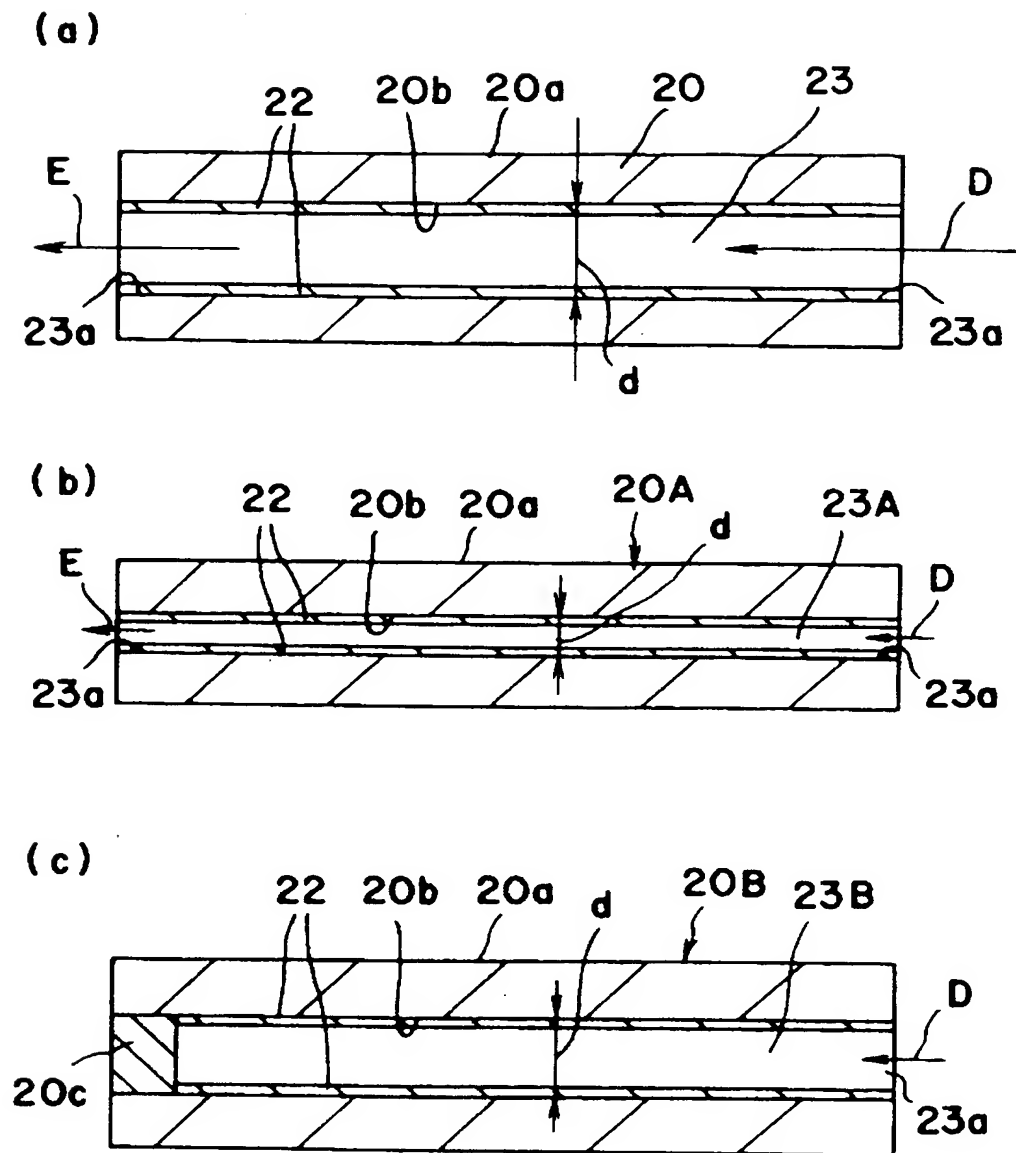
【書類名】

図面

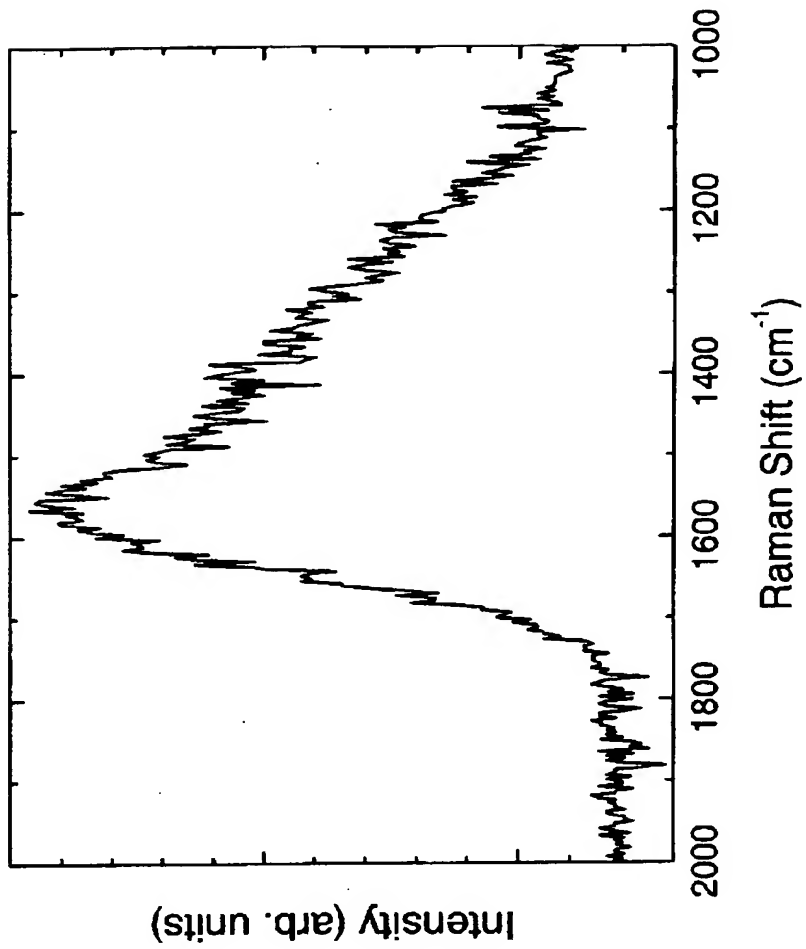
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 基材の空隙に面する内壁面上にプラズマ C V D により薄膜を作製するのに際して、薄膜を安定して成膜可能とすること。

【解決手段】 基材 2 0 の空隙 2 3 に面する内壁面 2 0 b 上にプラズマ C V D により薄膜 2 2 を作製する。基材 2 0 をプラズマ C V D 用チャンバー内に収容し、プラズマ反応ガスを空隙 2 3 内に流入させ、基材 2 0 に対して直流バイアス電圧を実質的に印加することなくパルス電圧を加えることによって内壁面 2 0 b 上に薄膜を形成する。

【選択図】 図 2

特願 2003-038767

出願人履歴情報

識別番号

[000004064]

1. 変更年月日

1990年 8月24日

[変更理由]

新規登録

住 所

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号

氏 名

日本碍子株式会社